Untersuchungen über mehrwertiges Jod in Thioaethern, Sulfonen und Sulfosäureestern.

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doktorwürde einer hohen philosophischen Fakultät der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von

Max Klinger

Hof- und Universitätsbuchdruckerei
C. A. Wagner, Freiburg im Breisgau
1910

Prodekan:
Geh. Rat Prof. Lüroth.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Einleitung.

Es ist schon lange bekannt, daß Jod in anorganischen Verbindungen nicht nur einwertig, sondern auch drei-, fünf- und siebenwertig auftreten kann. In der organischen Chemie dagegen waren bis zum Jahre 1885 nur Verbindungen mit einwertigem Jod bekannt. In diesem Jahre aber gelang es Willgerodt, das Phenyljodidchlorid[1],

$$\overset{\text{III}}{C_6H_5JCl_2},$$

darzustellen, das er im Jahre 1892[2] in das Jodosobenzol,

$$\overset{\text{III}}{C_6H_5JO},$$

sowie in das Jodobenzol,

$$\overset{\text{V}}{C_6H_5JO_2},$$

überführte. Organische Verbindungen mit siebenwertigem Jod sind bis jetzt noch nicht bekannt geworden.

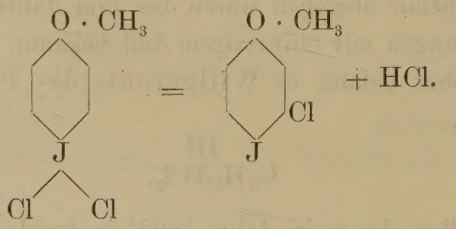
Willgerodt und seine Schüler haben dann im Laufe der Jahre an einer ganzen Reihe von aromatischen Jodverbindungen gezeigt, daß sie Jodidchloride, Jodoso- und Jodoverbindungen zu bilden vermögen.

---

[1] J. pr. Ch. **33**, 154.
[2] B. B. **25**, 3500.

Den Arbeiten von V. Meyer und seinen Schülern verdanken wir die Darstellung aromatischer Karbon- und Sulfosäuren mit mehrwertigem Jod; ihm blieb auch die Entdeckung der ersten Jodiniumverbindung vorbehalten.

Aus den Untersuchungen von Jannasch[1] und seinen Schülern über das Jodanisol und das Jodphenetol ergab sich, daß die entsprechenden Jodidchloride sehr unbeständig sind. Überläßt man sie in trockenem Zustande sich selbst, so treten Reaktionen folgender Art ein:



Das p-Jodanisol geht also über das Jodidchlorid in das 3-Chlor-4-Jodanisol über.

Das gleiche ist bei dem Jodidchlorid des Jodphenetols der Fall, das in das 3-Chlor-4-Jodphenetol übergeht.

In der vorliegenden Arbeit wurden von mir Untersuchungen mit Jodthiophenetol und Monoparajoddiphenylsulfid vorgenommen. In beiden Fällen gelang es nicht, das entsprechende Jodidchlorid rein zu isolieren, obwohl seine Entstehung in der Chloroformlösung durch die erhaltenen Endprodukte sehr wahrscheinlich wird.

Es ist anzunehmen, daß analog den Arbeiten von Jannasch eine Einwirkung des sich abspaltenden Chlors eintritt, mit dem Unterschiede, daß in den vorliegenden

[1] B. B. **31**, 1710.

Fällen kein Chloreintritt in den Kern stattfindet, sondern indirekt durch das Chlor und die Feuchtigkeit der Luft eine Oxydation des Schwefels eintritt. Es scheint eben die durch den Sauerstoff oder Schwefel (in zweiwertiger Form) an den Kern gebundene Seitenkette die Unbeständigkeit der Jodidchloride noch zu vermehren.

Ferner wurden die dem Parajodthiophenetol und dem Monoparajodphenylsulfid entsprechenden Sulfone und schließlich auch der Methylester der Parajodbenzolsulfosäure der Untersuchung unterzogen. Von diesen drei Verbindungen ließen sich die entsprechenden Derivate mit drei- und fünfwertigem Jod darstellen.

I.

Experimenteller Teil.

Um zu dem Parajodthiophenetol zu gelangen, wurde nach Arbeiten von Gattermann mit Williams, Kulenkampf und Schraube in folgender Weise verfahren.

Ausgehend von dem von Willgerodt im Jahre 1885 entdeckten Paranitrothiophenol[1], das durch Einwirkung von Paranitrochlorbenzol auf Kaliumsulfhydrat entsteht,

$$C_6H_4(NO_2)Cl + KSH = C_6H_4(NO_2)SH + KCl,$$

wurde dieses nach Blanksma[2] mittels Natrium und Jodäthyl in das p-Nitrothiophenetol übergeführt, das aus Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 43,5—44° kristallisiert.

Aus diesem wurde mittelst Reduktion von Zinn und Salzsäure (nach Williams) das Paraamidothiophenetol, ein schwachgelbes Öl vom Siedepunkt 280—281°, bereitet. Das Paraamidothiophenetol wurde dann durch Diazotieren und Behandeln mit Jodkalium (ebenfalls nach Angabe von Williams) in das Parajodthiophenetol, $p\text{-}C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_4J$, übergeführt. In reinem Zustande stellt es ein gelbes Öl dar, das, im Vakuum destilliert, bei 11 mm Druck einen Siedepunkt von 146—147° zeigt.

---

[1] B. B. **18**, 331.

[2] Rec. des Trav. chim. des Pays. Bas. Bd. **20**, 403.

Versuche zur Darstellung des Jodidchlorids des Parajodthiophenetols.

Für gewöhnlich wurden 5 g des Jodids in der fünffachen Menge Chloroform gelöst und unter Eiskühlung einem langsamen Strome von Chlor ausgesetzt. Obwohl die Lösung eine dunkelgrüne Färbung annahm, schied sich selbst bei vollständiger Sättigung kein Jodidchlorid aus. Versuchte man — und dies führte in vielen Fällen zum Ziele — durch Versetzen der Lösung mit kaltem Ligroin eine Abscheidung herbeizuführen, so schied sich entweder ein grünes Öl ab, oder es fiel bei sehr vorsichtiger Zugabe des Ligroins ein schmutzig weißer Niederschlag aus. Letzterer wurde abgesaugt und auf Filtrierpapier zu trocknen versucht. Die feste Masse zersetzte sich jedoch sehr rasch und verwandelte sich ebenfalls in ein grünes Öl. Eine Analyse konnte deshalb mit der festen Substanz nicht ausgeführt werden. Alle Versuche, ein faßbares Jodidchlorid zu erhalten, schlugen fehl. Daß indessen die feste, so rasch sich umsetzende Materie das Jodidchlorid gewesen ist, geht wohl mit ziemlicher Sicherheit aus folgenden Beobachtungen hervor.

Nimmt man das Zersetzungsprodukt mit Äther auf, in dem es sich leicht löst, so scheidet sich nach dem Abdunsten des Äthers neben einer öligen Verunreinigung ein fester weißer Stoff aus. Dieser kristallisiert aus Chloroform und Äther in großen Tafeln, die einen eigentümlichen Geruch haben. Sein Schmelzpunkt liegt bei 83 bis 84°.

Ferner scheidet sich beim Fortsetzen der Chlorierung des Zersetzungsproduktes ein fester, kristalliner Körper von gelber Farbe aus. Nach dem Abfiltrieren und

Trocknen zeigte dieser die typischen Eigenschaften eines Jodidchlorids. Durch verschiedene mit demselben ausgeführte Titrationen wurden im Durchschnitt 14—15 % aktives Chlor gefunden. Das Jodidchlorid des p-Jodthiophenetols müßte aber 20,9 % aktives Chlor enthalten. Das gebildete Jodidchlorid erwies sich später als das Jodidchlorid der oben gebildeten Verbindung.

Jene zeigte keine Eigenschaft eines Jodidchlorids und die Analysen ergaben folgende Werte:

1) 0,1458 g Substanz : 0,1290 g CO_2 und 0,0202 g H_2O.

Gefunden:

C 24,13 %.
H 1,549 %.

2) 0,1987 g Substanz : 0,1763 g CO_2; 0,0309 g H_2O.

Gefunden:

C 24,19 %.
H 1,739 %.

Chlor- und Jodbestimmung nach Jannasch im Asbestrohr.

1) 0,1872 g Substanz:
0,2335 g AgJ + AgCl,
0,1765 g AgCl.

Gefunden:

J 42,24 %.
Cl 11,43 %.

2) 0,1698 g Substanz:
0,2155 g AgJ + AgCl,
0,1640 g AgCl.

Gefunden:

J 42,08%.
Cl 12,10%.

Schwefelbestimmung nach Carius:

0,1182 g Substanz:
0,0920 g $BaSO_4$.

Gefunden:

S 10,68%.

Ferner ergaben die Untersuchungen, daß das Chlor mit Wasser und Kalilauge abspaltbar war.

Halogenbestimmung:

0,1459 g Substanz:
0,0679 g AgCl.

Gefunden:

Cl 11,50%.

Aus den Analysen ergab sich dann weiter, daß der gebildete Stoff der Formel $C_6H_4O_2ClJS$ entspricht.

Berechnete Werte für das Jodbenzolsulfochlorid:

C 23,80%; H 1,677%; J 41,98%; Cl 11,72%; S 10,58%.

Gefundene Werte:

I) C 24,13%; H 1,549%; J 42,24%; Cl 11,43%; S 10,665%.
II) C 24,19%; H 1,739%; J 42,08%; Cl 11,50%.

Um die Konstitution der gefundenen Verbindung festzustellen, wurden noch folgende Versuche ausgeführt.

Wie oben angeführt, konnte das Chlor mit Wasser und Kalilauge abgespalten werden, wobei das Chlor durch Hydroxyl ersetzt worden war und eine starke Säure entstand. Ferner wurde das Säurechlorid in der Weise in ein Säureamid übergeführt, daß das Chlorid in Äther gelöst und einem Strom von trockenem Ammoniak ausgesetzt wurde. Es schied sich dabei Chlorammonium aus. Nach dem Abfiltrieren und Verdunsten des Äthers kristallisierte das Amid aus.

Entsprach der vorliegende Stoff der Formel

$$J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot Cl,$$

so mußte das Amid die Formel

$$J \cdot C_6H_4SO_2 \cdot NH_2$$

haben. Um eine weitere Kontrolle zu haben, daß diese Verbindungen wirklich vorlagen, wurde das Säurechlorid und das Amid nach Angaben von Körner und Paterno[1] von der Jodbenzolsulfosäure ausgehend dargestellt. Hierbei zeigte sich, daß sowohl das Sulfochlorid und das Amid mit den gefundenen Verbindungen identisch war. Mischschmelzpunkte ergaben für das Säurechlorid ebenfalls 84°, für das Amid 183°.

Die Entstehung des Sulfochlorids erkläre ich mir nun auf folgende Weise. Beim Chlorieren des Ausgangsmaterials entsteht zunächst das gewöhnliche Jodidchlorid des p-Jodthiophenetols, das sich dann zum Teil nach folgender Gleichung umsetzt:

$$C_6H_4(JCl_2)S \cdot C_2H_5 = C_6H_4JS \cdot Cl + Cl \cdot C_2H_5.$$

Das so gebildete Jodphenylthiochlorid kann nun aber nur dadurch in ein Sulfochlorid übergehen, daß sich der

[1] Mitteil. für pr. Chemie 1875.

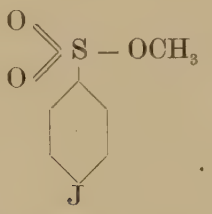
Sauerstoff der Luft an den Schwefel anlagert, oder dadurch, daß zwei andere Moleküle des Jodidchlorids ihr Chlor abgeben und mit der Feuchtigkeit der Luft das Jodphenylthiochlorid oxydieren.

$$J \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot Cl + 4\,Cl + 2\,H_2O = J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot Cl + 4\,HCl.$$

In der Tat hatte sich bei der Zersetzung des Jodidchlorids neben dem Sulfochlorid ein Öl zurückgebildet, das sich als das p-Jodthiophenetol erwies.

II.

Methylester der p-Jodbenzolsulfosäure,



Zur Darstellung dieses Esters wurden 5 g Jodbenzolsulfochlorid in einen Überschuß von absolutem Methylalkohol eingetragen und sich längere Zeit selbst überlassen. Nach etwa 24 Stunden war die Reaktion beendet und es hatten sich während dieser Zeit große Kristalle des Methylesters aus der Lösung ausgeschieden. Aus Methylalkohol umkristallisiert, schmolz die Verbinbindung bei 74°. Sie kristallisiert in Form von Rhomboedern.

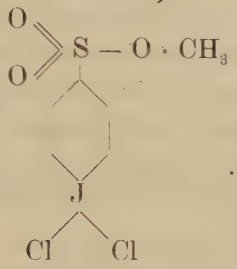
Jodbestimmung nach Carius:

0,1830 g Substanz : 0,1459 g AgJ.

$C_7H_7O_3JS$ (Mol.-Gewicht 298).

Berechnet:	Gefunden:
J 42,96 %	42,99 %.

Jodidchlorid des p-Jodbenzolsulfosäuremethylesters,



5 g des Jodids, in 15 g Chloroform gelöst, wurden bis zur Sättigung der Lösung mit Chlor behandelt. Dabei schied sich das Jodidchlorid in Form eines gelben kristallinen Pulvers aus. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 112—115°.

Analyse:

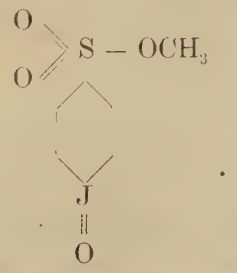
0,1564 g Substanz:

8,45 ccm $^1/_{10}$ Normal $Na_2S_2O_3$.

$C_7H_7O_3Cl_2JS$ (Mol.-Gewicht 368,93).

Berechnet:	Gefunden:
Aktiv. Cl 19,21 %.	Cl 19,18 %.

Jodosobenzolsulfosäuremethylester,



Gewöhnlich wurden die Jodidchloride, um sie in die entsprechenden Jodosoverbindungen umzuwandeln, mit

10%iger Natronlauge behandelt; auch mit einer Bikarbonatlösung läßt sich die Reaktion ausführen. Ich habe im vorliegenden Falle gewöhnliche Natriumkarbonatlösung angewandt und sehr gute Resultate erzielt. Eine solche Lösung ist bei empfindlichen Stoffen, die eine Behandlung mit Natronlauge nicht ertragen, sehr zu empfehlen. Schon nach wenigen Stunden war die Reaktion beendet und das ursprüngliche Gelb des Jodidchlorids in die weiße Farbe der Jodosoverbindung übergegangen. Der entstandene Niederschlag, der sehr deutlich den Geruch der Jodosoverbindungen hatte, wurde abfiltriert, getrocknet und mit Äther ausgezogen. Der Zersetzungspunkt der Verbindung liegt bei 176—178°.

Analyse:

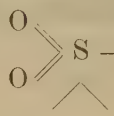
0,1268 g Substanz:

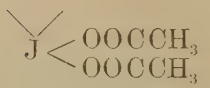
7,8 ccm $^1/_{10}$ Normal $Na_2S_2O_3$.

$C_6H_7O_4JS$ (Mol.-Gewicht 314,03).

Berechnet:	Gefunden:
Aktiv. O 5,095%.	O 4,92%.

Acetat des Jodosobenzolsulfosäuremethylesters,





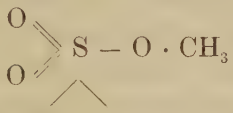
Die gereinigte Jodosoverbindung wurde in kaltem Eisessig gelöst und der Eisessig eingedampft. Dabei schied sich das essigsaure Salz in Form von rhombischen Prismen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 174°.

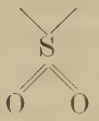
Analyse:

0,1201 g angew. Substanz:
5,8 ccm $^1/_{10}$ Normal $Na_2S_2O_3$.
$C_{11}H_{13}O_7JS$ (Mol.-Gewicht 416,03).

Berechnet:	Gefunden:
Aktiv. O 3,846 %.	O 3,84 %.

p-Jodobenzolsulfosäuremethylester,





Die Jodoverbindung auf dem Wege über das Jodidchlorid herzustellen, gelang nicht. Dagegen ließ sie sich von der Jodosoverbindung aus bereiten. Zu diesem Zwecke wird die Jodosoverbindung mit Natriumhypochloritlösung und wenig Eisessig versetzt und zwei Tage lang gerührt. In Wasser und Eisessig ist der Jodokörper nur sehr schwer löslich. Zur Reinigung wurde er mit Äther ausgezogen und dann der Analyse unterworfen.

Analyse:

0,1121 g Substanz:
13,2 ccm $^1/_{10}$ Normal $Na_2S_2O_3$.
$C_7H_7O_5JS$ (Mol.-Gewicht 330,03).

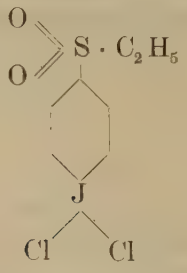
Berechnet:	Gefunden:
Aktiv. O 9,697 %.	O 9,42 %.

III.

Darstellung des p-Jodphenyläthylsulfons.

Nach den Angaben von Schraube wurden 5 g p-Jodthiophenetol in Eisessig gelöst und mit in Eisessig gelöster Chromsäure versetzt und erwärmt. Dabei ergab es sich als wesentlich für die Ausbeute, daß der Zusatz von Chromsäurelösung so lange zu erfolgen hat, bis die Lösung eine ins Bräunliche gehende Färbung annimmt, ein Zeichen, daß Chromsäure im Überschuß vorhanden ist und aller Jodthioäther in das Sulfon verwandelt ist. Mit Wasser versetzt und aus Alkohol umkristallisiert, stellt das Sulfon ein weißes Pulver dar, dessen Schmelzpunkt bei 83° liegt.

Jodidchlorid des p-Jodphenyläthylsulfons,



5 g p-Jodphenyläthylsulfon wurden in Chloroform gelöst und Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Das Jodidchlorid scheidet sich alsdann in Form eines grünlich-gelben kristallinen Pulvers ab.

Die Ausfällung wird vollständig auf Zusatz von kaltem Ligroin. An der Luft gibt das Jodidchlorid sehr leicht sein Chlor ab und verwandelt sich in das Sulfon zurück. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 118°.

Analyse:

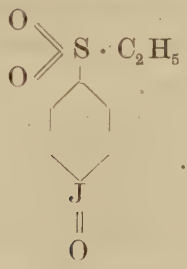
0,1495 g Substanz:

7,5 ccm $^1/_{10}$ Normal $Na_2S_2O_3$.

$C_8H_9O_2JCl_2S$ (Mol.-Gewicht 366,77).

Berechnet:	Gefunden:
Aktiv. Cl 18,86 %.	Cl 17,79 %.

p-Jodosophenyläthylsulfon,



Das wenig haltbare Jodidchlorid wurde möglichst rasch in eine Natriumkarbonatlösung eingetragen und mehrere Stunden sich selbst überlassen. Das entstandene p-Jodosophenyläthylsulfon wurde auf der Nutsche abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet. Um es von dem reichlich gebildeten p-Jodphenyläthylsulfon zu befreien, wurde es gründlichst mit wasserfreiem Äther gewaschen. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 235°.

Analyse:

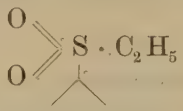
0,1127 g Substanz:

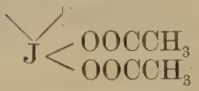
7,1 ccm $^1/_{10}$ Normal $Na_2S_2O_3$.

$C_8H_9O_3JS$ (Mol.-Gewicht 312,15).

Berechnet:	Gefunden:
Aktiv. O 5,127 %.	O 5,04 %.

Acetat des Jodosophenyläthylsulfons,





Die gereinigte Jodosoverbindung wurde mit kaltem Eisessig übergossen, in dem sie sich nach einiger Zeit glatt auflöste. Nach dem Abdunsten des Eisessigs scheidet sich das Salz in monoklinen Nadeln ab. Es schmilzt bei 167—170°.

Analyse:

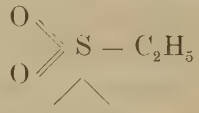
0,1125 g Substanz:

5,3 ccm $^1/_{10}$ Normal $Na_2S_2O_3$.

$C_{12}H_{15}O_6JS$ (Mol.-Gewicht 414,27).

Berechnet:	Gefunden:
Aktiv. O 3,864 %.	O 3,769 %.

Jodophenyläthylsulfon,



Das entsprechende Jodidchlorid wurde in Natriumhypochloritlösung, der von Zeit zu Zeit einige Tropfen

Eisessig zugesetzt wurde, eingetragen. Nach einigen Stunden hatte der suspendierte Niederschlag eine rein weiße Färbung angenommen. Er wurde alsdann abfiltriert, getrocknet, aus Eisessig und Wasser umkristallisiert, wobei er in kleinen Oktaedern erhalten wird. Sein Explosionspunkt liegt bei 220°.

Analyse:

0,1023 g Substanz:
12,3 ccm $^1/_{10}$ Normal $Na_2S_2O_3$.
$C_8H_9O_4JS$ (Mol.-Gewicht 328,03).

Berechnet:	Gefunden:
Aktiv. O 9,779 %.	O 9,02 %.

IV.

Darstellung des p-Monojodphenylsulfids.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde von der entsprechenden Nitroverbindung, dem p-Mononitrophenylsulfid, $NO_2 - C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$, ausgegangen.

Dieses hatten Kehrmann und Bauer[1] aus dem Dinitrophenylsulfid dargestellt, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, das sie als Nebenprodukt bei der Nitrothiophenoldarstellung nach Willgerodt erhalten hatten. Die Dinitroverbindung wurde teilweise mit Schwefelammonium reduziert, zu Nitroaminophenylsulfid, darauf die Aminogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Da dieser Weg ein sehr langer ist und das Dinitrophenylsulfid nur in geringer Ausbeute erhalten wird, war es nicht angezeigt, denselben zu betreten.

Eine weit kürzere Darstellungsweise ist die folgende: Thiophenol, das leicht in größerer Menge nach dem von Knoevenagel angegebenen Verfahren zu erhalten ist, wurde in das Natriumsalz verwandelt. In alkoholischer Lösung wurde dann p-Nitrochlorbenzol, ebenfalls in alkoholischer Lösung, zur Einwirkung gebracht und am Rückflußkühler 10 Minuten erhitzt. Dabei scheidet sich Kochsalz aus und aus der filtrierten Lösung kristallisiert beim Erkalten das Mononitrophenylsulfid in sehr

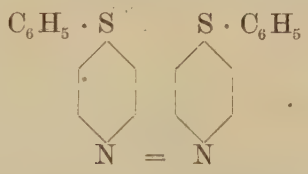
[1] B. B. **29**, 2364.

schönen, breiten, gelben Nadeln aus. Es hatte einen Schmelzpunkt von 55° und ist mit dem von Kehrmann gefundenen identisch. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5S \cdot Na + Cl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + NaCl.$$

Angewandt wurden immer 5 g Thiophenol und die berechnete Menge p-Nitrochlorbenzol, wobei eine Ausbeute von 7—8 g erzielt wurde.

Azophenylsulfid,



2 g Mononitrophenylsulfid wurden in Alkohol gelöst und mit einer alkalischen Lösung von Zinnoxydulnatron versetzt. Die Reduktion der Nitroverbindung zur Azoverbindung verläuft nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4NO_2 + 4\,SnCl_2 + 16\,NaOH = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N \\ \| \\ C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N \end{matrix} \begin{matrix} -ONa \\ +4\,SnO \\ -ONa \end{matrix} + 8\,NaCl + 8\,H_2O.$$

Unter Erwärmung der Lösung auf dem Wasserbade wurde die alkalische Zinnoxydulnatronlösung zugegeben; dabei bildet sich die Azoverbindung, die sich zu Klumpen zusammenballt; abfiltriert, bildet sie einen orangegelben Stoff. Aus Eisessig umkristallisiert, wird sie in schönen, langen, orangeroten Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 123°.

Analyse: Stickstoffbestimmung.

0,1214 g Substanz:

7,95 ccm N; b = 732,5 mm; t = 24,5°.

$C_{24}H_{18}S_2N_2$ (Mol.-Gewicht 398,08).

Berechnet:	Gefunden:
N 7,04 %.	N 7,02 %.

Es gelingt nicht, die entsprechende Hydrazoverbindung darzustellen, weil sich diese an der Luft zu der Azoverbindung oxydiert.

Mono-p-Aminophenylsulfid,

Aus der Nitroverbindung wurde nach Angaben von Kehrmann und Bauer[1] die Aminoverbindung dargestellt

5 g Nitrophenylsulfid wurden in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure versetzt. Hierauf wurde auf einem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Lösung nahezu farblos war. Nach dem Alkalischmachen des Reaktionsgemisches fiel das Aminoprodukt als weißer Niederschlag aus, welcher abfiltriert und aus Ligroin umkristallisiert wurde. Sein Schmelzpunkt liegt wie Kehrmann angegeben bei 93°.

Zur Charakterisierung wurde aus dem Amin die Benzoylverbindung dargestellt.

In einem Reagenzrohre wurden 0,5 g Monoaminophenylsulfid mit Wasser zu einer Emulsion geschüttelt,

[1] B. B. **29**, 2364.

0,5 g Benzoylchlorid hinzugefügt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und erwärmt, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden war. Es entstanden nach dem Erkalten Kristalle, die auf einem Filter gesammelt, auf einem Tonteller abgepreßt und zweimal aus Alkohol umkristallisiert wurden. Die auf diese Weise erhaltenen Nadeln hatten einen Schmelzpunkt von 163°.

Analyse: Stickstoffbestimmung.

0,1206 g Substanz:

5,1 ccm N; b = 738,6 mm; t = 20°.

$C_{19}H_{15}OSN$ (Mol.-Gewicht 305).

Berechnet:	Gefunden:
N 4,608 %.	N 4,67 %.

Darstellung von p-Monojodphenylsulfid,

Da durch Versuche festgestellt worden war, daß das Monoaminophenylsulfid, sowohl in verdünnter Schwefelsäure, als auch in verdünnter Salzsäure recht schwer löslich ist, so wurden 5 g der Base in ziemlich konzentrierter Schwefelsäure gelöst; dabei war es noch nötig zu erwärmen, um alles in Lösung zu bringen. Um nun eine möglichst fein verteilte Ausscheidung des schwefelsauren Salzes beim Abkühlen zu erhalten, wurde kräftig gerührt. Nachdem in bekannter Weise mit Natriumnitrit diazotiert worden war, wobei eine dunkelgrüne Diazolösung entstand, wurde stark mit kaltem Wasser

verdünnt und 10 g Jodkalium, in 40 ccm Wasser gelöst, tropfenweise hinzugegeben. Das so dargestellte Reaktionsgemisch wurde dann mehrere Stunden in Eiswasser gelassen, wobei bereits eine langsame Stickstoffentwicklung stattfand. Um die Reaktion zu beenden, wurde das Gemisch schließlich auf dem Wasserbade erwärmt. Durch einen Überschuß von Lauge wurde das Jodid als ein dunkles, fein verteiltes Öl ausgeschieden, das mit Wasserdampf überdestilliert wurde. Aus dem wässerigen Destillat scheidet sich das Jodid zunächst wieder als gelbes Öl aus, das jedoch bei längerem Kühlen mit Eis zu einer kristallinen Masse erstarrt. Aus Alkohol umkristallisiert, wird sie in Form von glänzenden weißen Kristallblättchen erhalten, die einen Schmelzpunkt von 35° zeigen. Unter einem Drucke von 11 mm geht das Jodid bei 230° als gelbes Öl über, das beim Erkalten kristallin erstarrt. Auf diese Weise läßt sich das Jodid am besten reinigen.

Analyse:

Jodbestimmung nach Carius:

0,1943 g Substanz:
0,1472 g AgJ.

$C_{12}H_9JS$ (Mol.-Gewicht 312,03).

Berechnet:	Gefunden:
J 40,69 %.	J 40,95 %.

Schwefelbestimmung nach Carius:

0,1943 g Substanz:
0,1410 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 10,27 %.	S 9,96 %.

Versuche zur Darstellung des Jodidchlorids des p-Jodphenylsulfids.

2 g des Jodides wurden in 10 g Chloroform gelöst und Chlor bis zur Sättigung eingeleitet; es schied sich dabei kein Jodidchlorid aus, obwohl die Lösung eine gelbe Farbe angenommen hatte. Versetzt man dieses Reaktionsgemisch mit kaltem Ligroin, so scheidet sich ein gelbes zähes Öl ab. Dasselbe wurde auf einem Uhrglase über Nacht stehen gelassen und am folgenden Tage in Äther aufgelöst. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb neben einer öligen Masse ein weißer fester Stoff. Wird das Ganze wieder mit Äther übergossen, so löst sich das Öl bedeutend leichter auf als die feste Substanz, die nach dem Abgießen der Lösung mit rein weißer Farbe zurückbleibt. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigt dieselbe einen Schmelzpunkt von 130°; es hatte jedoch den Anschein, als ob ein Teil schon vorher geschmolzen war. Bei mehrmaligem Wiederholen der Versuche kam ich stets zu demselben Resultate, nur die Schmelzpunkte variierten etwas. Der eine Teil der festen Substanz schmolz bei 105—110°, der andere bei 130—131°. Bei Besichtigung unter dem Mikroskope zeigte sich auch, daß ein Gemisch von zwei Kristallindividuen vorlag. Die Analysen ergaben folgende Werte:

Jodbestimmung nach Carius:

1) 0,1144 g Substanz: 0,0869 g AgJ.
Gefunden: J 41,05%.

2) 0,1120 g Substanz: 0,0836 g AgJ.
Gefunden: J 40,35%.

Schwefelbestimmung nach Carius:

1) 0,1144 g Substanz: 0,0904 g $BaSO_4$. Gefunden: S 10,05 %.

2) 0,1120 g Substanz: 0,0782 g $BaSO_4$. Gefunden: S 9,587 %.

Chlor war in der Verbindung nicht nachzuweisen. Die vorstehenden Analysen deuteten darauf hin, daß die erhaltenen festen Substanzen ein Gemisch von Sulfoxyd und Sulfon darstellen, das wohl folgendermaßen entstanden ist. Zunächst entsteht beim Einleiten von Chlor in die Lösung das Jodidchlorid des Monoparajodphenylsulfids. Beim Ausscheiden mit Ligroin und an der Luft zersetzt sich dieses wohl nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5S \cdot C_6H_4 \cdot J \cdot Cl_2 + H_2O = H_5C_6 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot J + 2\,HCl.$$

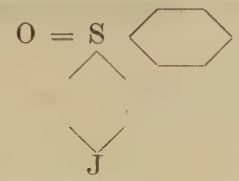
Die Salzsäureentwicklung an der Luft wurde in der Tat konstatiert. Ein anderer Teil des Jodidchlorids liefert dann das Chlor zur indirekten Oxydation des Sulfoxydes zum Sulfon.

$$C_6H_5S \cdot C_6H_4J \cdot Cl_2 + C_6H_5 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot J + H_2O = C_6H_5SO_2 \cdot C_6H_4J + 2\,HCl + C_6H_5S \cdot C_6H_4J.$$

Aus der obigen Gleichung ist zu ersehen, daß sich als Nebenprodukt p-Jodphenylsulfid zurückbildet, das den öligen Teil des Reaktionsgemisches darstellt. Eine Trennung des Gemisches der festen Substanzen ließ sich nicht herbeiführen, da sowohl das Sulfoyxd als auch das Sulfon in Wasser und Eisessig, sowie in einer Mischung beider Lösungsmittel gleich gut löslich sind.

Zum Beweise dafür, daß in der oben untersuchten festen Masse Sulfoxyd und Sulfon vorlag, wurden beide Verbindungen synthetisch dargestellt und gemischt. Die Schmelzpunkte und die Kristallformen waren im großen und ganzen identisch mit dem Gemische, das soeben beschrieben wurde.

Darstellung des Monoparajodphenylsulfoxydes,



2 g des p-Monojodphenylsulfids wurden in Eisessig gelöst und nach der Angabe von Stenhouse (Sulfoxyde entstehen aus den Sulfiden durch Einwirkung der berechneten Menge Kaliumbichromat, aus dem die Chromsäure durch Schwefelsäure freigemacht wird), mit der berechneten Menge Kaliumbichromat, in Wasser und Schwefelsäure in der Kälte gelöst, versetzt. Dabei wurde das Reaktionsgemisch mit Eis gekühlt und die Oxydationslösung langsam zugefügt. Nachdem alle Oxydationsflüssigkeit zugegeben war, wurde einige Zeit unter Kühlung stehen gelassen und dann die Lösung durch Hineinwerfen von Eisstückchen und mit der acht- bis zehnfachen Menge Wasser verdünnt. Beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab schied sich das Sulfoxyd in Form weißer Kristalle ab. Aus Alkohol und Äther umkristallisiert, wird es in schönen, weißen, rhombischen, balkenförmigen Kristallen erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 106°.

Analyse:

Schwefelbestimmung nach Carius:

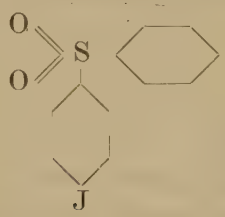
0,1590 g Substanz:

0,1149 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_9OSJ$ (Mol.-Gewicht 328).

Berechnet:	Gefunden:
S 9,753 %.	S 9,922 %.

Darstellung des Monoparajodphenylsulfons,



2 g des p-Jodphenylsulfids wurden in Eisessig gelöst, auf einem Wasserbade erwärmt und so lange mit einer Lösung von Chromtrioxyd in Eisessig versetzt, bis die Lösung eine rotbraune Farbe angenommen hatte, ein Zeichen dafür, daß die Oxydation vollendet war. Dann wurde noch einige Zeit erwärmt und schließlich mit Eisstückchen abgekühlt; bei der nötigen Verdünnung mit Wasser fiel das Sulfon als weißer, kristalliner Niederschlag nieder. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigt er einen Schmelzpunkt von 141°.

Analyse:

Jodbestimmung nach Carius:

0,1112 g Substanz:

0,0758 g AgJ.

$C_{12}H_9O_2SJ$ (Mol.-Gewicht 344,03).

Berechnet:	Gefunden:
J 36,907 %.	J 36,84 %.

Auf einem andern sehr einfachen Wege läßt sich das p-Jodphenylsulfon folgendermaßen darstellen:

10 g Sulfochlorid (p-Jodbenzolsulfochlorid) wurden in 10 g Benzol gelöst und mit 40 g Schwefelkohlenstoff verdünnt. Darauf wurden 10 g Aluminiumchlorid langsam eingetragen, wobei schon in der Kälte eine Salzsäureentwicklung eintritt. Um die Reaktion zu vollenden, wird unter gelindem Erwärmen 3—4 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes hinterbleibt eine dunkelgrüne Masse. Diese wird, um das überschüssige Aluminiumchlorid umzusetzen, in Eiswasser eingetragen; es schlägt dabei die Farbe um, unter Abscheidung eines rötlichgelb gefärbten, festen Stoffes, der noch mit Benzol vermengt war. Letzteres wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Wasserdampf vertrieben und nach dem Erkalten das Rohprodukt abfiltriert.

Die Ausbeute an Rohprodukt schwankte zwischen 8 und 10 g, sie betrug also 80—90 % der Theorie.

Wurde das Rohprodukt aus Alkohol umkristallisiert, so wurden wie oben schöne, weiße Nadeln, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 141° liegt, erhalten.

Analyse:

Jodbestimmung nach Carius.

0,1475 g Substanz:

0,1014 g AgJ.

$C_{12}H_9O_2SJ$ (Mol.-Gewicht 344,03).

Berechnet:	Gefunden:
J 36,907 %.	J 37,16 %.

Schwefelbestimmung nach Carius:

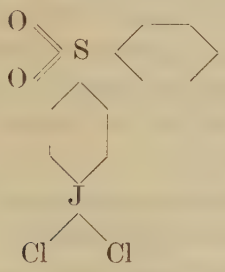
0,1475 g Substanz:
0,0995 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_9O_2SJ$ (Mol.-Gewicht 344,03).

Berechnet:	Gefunden:
S 9,361 %.	S 9,262 %.

V.

Jodidchlorid des Monoparajodphenylsulfons,



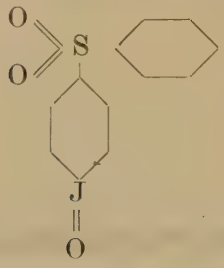
Wie gewöhnlich wurden 2 g des Sulfons in der fünffachen Menge Chloroform gelöst und Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei schied sich ein fester, grüngelber Körper aus, der besonders am Rande des Gefäßes, an dem das Chloroform verdunstet war, in schönen, rhombischen Kristallen ausgebildet war. Sein Zersetzungspunkt lag bei 130°.

Analyse:

0,1319 g Substanz:
6,4 ccm $^1/_{10}$ Normal $Na_2S_2O_3$.
$C_{12}H_9O_2SJCl_2$ (Mol.-Gewicht 414,93).

Berechnet:	Gefunden:
Aktiv. Cl 17,08 %.	Cl 17,20 %.

p-Jodosophenylsulfon,



Das Jodidchlorid wurde mit einem Überschusse von saurem kohlensauren Natron behandelt und mehrere Stunden sich selbst überlassen. Nachdem das anfangs grüngelbe Pulver in ein rein weißes übergegangen war, wurde es abfiltriert und durch Auswaschen mit Wasser das anhaftende Bikarbonat entfernt. Nach dem Trocken wurde es mit einem organischen Lösungsmittel behandelt, um etwa vorhandenes Jodsulfon zu entfernen. Dabei erwiesen sich die gewöhnlich angewandten Mittel, Äther und Chloroform, als unbrauchbar, da sie die Verbindung zerstörten. Benzol dagegen erwies sich als brauchbares Lösungsmittel. Mit diesem wurde deshalb das erhaltene Produkt längere Zeit digeriert und dann nach dem Abfiltrieren noch nachgewaschen und schließlich die Substanz getrocknet. So gereinigt, stellt die Jodosoverbindung ein schwach gelb gefärbtes Pulver dar, das einen sehr starken Jodosogeruch zeigte. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 210°.

Analyse:

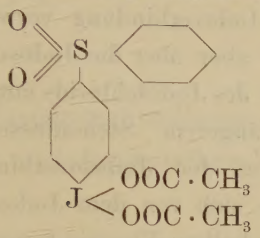
0,0877 g Substanz:

4,7 ccm $^1/_{10}$ Normal $Na_2S_2O_3$.

$C_{12}H_9O_3SJ$ (Mol.-Gewicht 360,03).

Berechnet:	Gefunden:
Aktiv. O 4,32 %.	O 4,28 %.

Essigsaures Jodosoparaphenylsulfon,



Zur Darstellung dieses Salzes wird die gereinigte Jodosoverbindung in Eisessig in der Kälte aufgelöst. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich dann weiße, nadelförmige Kristalle ab, die das Acetat der Jodosoverbindung darstellen. Beim Stehen an feuchter Luft oder beim Behandeln mit Wasser bildet sich aus demselben das Jodsulfon zurück. Der Zersetzungspunkt des Acetats liegt bei 195°.

Analyse:

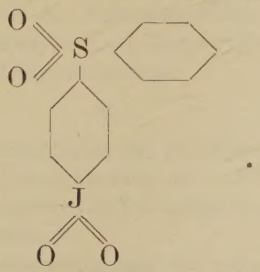
0,1155 g Substanz:

4,8 ccm $^1/_{10}$ Normal $Na_2S_2O_3$.

$C_{16}H_{15}O_6JS$ (Mol.-Gewicht 460,03).

Berechnet:	Gefunden:
Aktiv. O 3,47 %.	O 3,32 %.

Monoparajodophenylsulfon,



Wie das Jodidchlorid des p-Jodbenzolsulfosäuremethylesters läßt sich auch das Jodidchlorid des p-Jod-

phenylsulfons nicht mittelst Natriumhypochlorit in die entsprechende Jodoverbindung verwandeln. Die Darstellung gelingt aber über die Jodosoverbindung. Schon beim Behandeln des Jodidchlorids mit Natriumbikarbonat entsteht bei längerem Stehenlassen des Reaktionsgemisches neben der Jodosoverbindung auch Jodoverbindung, die sich von dem Jodosokörper durch ihre Unlöslichkeit in kaltem Eisessig trennen läßt. Behandelt man nun gar die Jodosoverbindung längere Zeit unter Rühren mit einer Lösung von Natriumhypochlorit und wenig Eisessig, so geht die Jodosoverbindung völlig in die Jodoverbindung über. Das Jodophenylsulfon ist sowohl im heißen Eisessig als auch im heißen Wasser recht schwer löslich. Aus beiden Lösungsmitteln kristallisiert es in undeutlichen, weißen, kristallinen Blättchen. Sein Explosionspunkt liegt bei 220—223°.

Analyse:

0,1031 g Substanz:
10,75 ccm $^1/_{10}$ Normal $Na_2S_2O_3$.
$C_{12}H_9O_4JS$ (Mol.-Gewicht 376,03).

Berechnet:	Gefunden:
Aktiv. O 8,516%.	O 8,34%.

Zusammenstellung der untersuchten und dargestellten Verbindungen.

I.

1. Untersuchungen über das Jodidchlorid des p-Jodthiophenetols.

II.

2. Darstellung des Methylesters der p-Jodbenzolsulfosäure.
3. „ des Jodidchlorids des Methylesters.
4. „ der Jodosoverbindung des Methylesters.
5. „ der essigsauren Jodosoverbindung des Methylesters.
6. „ der Jodoverbindung des Methylesters.

III.

7. Darstellung des Jodidchlorids des p-Jodphenyläthylsulfons.
8. „ der Jodosoverbindung des p-Jodphenyläthylsulfons.
9. „ der essigsauren Jodosoverbindung des p-Jodphenyläthylsulfons.
10. „ der Jodoverbindung des p-Jodphenyläthylsulfons.

IV.

11. Darstellung des p-Mononitrophenylsulfids.
12. „ des Azophenylsulfids.
13. „ des Benzoylaminophenylsulfids.
14. „ des p-Jodphenylsulfids.
15. Untersuchungen über das Jodidchlorid des p-Jodphenylsulfids.
16. Darstellung des Sulfoxyds des p-Jodphenylsulfids.
17. „ des p-Jodphenylsulfons.

V.

18. Darstellung des Jodidchlorids des p-Jodphenylsulfons.
19. „ der Jodosoverbindung des p-Jodphenylsulfons.
20. „ der essigsauren Jodosoverbindung des p-Jodphenylsulfons.
21. „ der Jodosoverbindung des p-Jodphenylsulfons.